

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-13701

⑤Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 昭和61年(1986)4月15日
C 07 C 121/32		7451-4H	
120/14			
// B 01 J 23/31		7059-4G	
23/88		7059-4G	
27/192		7059-4G	発明の数 1 (全7頁)

⑬発明の名称 不飽和ニトリルの製造方法

⑮特 願 昭56-209950

⑯公 開 昭58-113163

⑰出 願 昭56(1981)12月28日

⑱昭58(1983)7月5日

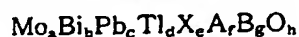
⑲発 明 者	大 段 恭 二	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社中央研究所内
⑲発 明 者	浅 田 宏 之	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社中央研究所内
⑲発 明 者	日 高 幹 夫	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社中央研究所内
⑲発 明 者	蔵 藤 敏 雄	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社中央研究所内
⑲発 明 者	織 田 良 彦	宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社中央研究所内
⑲出 願 人	宇部興産株式会社	宇部市西本町1丁目12番32号
審 査 官	守 屋 敏 道	

1

2

⑳特許請求の範囲

1 オレフィンを触媒の存在下に高温気相でアンモ酸化して相当する不飽和ニトリルを製造する方法において、触媒として次の一般組成式、



(この式で、Moはモリブデン、Biはビスマス、Pbは鉛、Tlはタリウム、Xはリン、ヒ素およびアンチモンよりなる群から選択される1種以上の元素、Aはアルカリ金属、Bはニッケル、コバルトおよびタングステンよりなる群から選択される1種以上の元素、およびOは酸素を示し、添字のa~hは原子数を示し、a=10とすると、b=0.1~10、c=0.1~10、d=0.01~1、e=0~10、f=0~1、g=0~10で、hは酸素以外の前記元素の原子価からおのずと定まる値で、通常31.5~112の値をとる。)

で表わされる組成物を使用することを特徴とする不飽和ニトリルの製造方法。

発明の詳細な説明

この発明は、オレフィン、例えばプロピレン、

イソブチレンなどを触媒の存在下に高温気相でアンモ酸化して相当する不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを製造する方法に関するものである。

5 オレフィンを触媒の存在下に高温気相でアンモ酸化して相当する不飽和ニトリルを製造する方法はよく知られており、その際に使用する触媒についてもすでに多数提案されている。

例えば、米国特許第2904580号明細書(特公昭36-5870号公報)にはMo-Bi-(P)系触媒、米国特許第3688002号明細書(特公昭47-8526号公報)には BiSbO_4 と PbMoO_4 とからなる触媒、特公昭51-6649号公報にはTl-(P)-Mo-Fe-Bi-X-(Y)〔X=Ni、Mg、Co、Mn、Y=Be、Ca、Zn、Sr、Cd、Sn、Cr、Pb〕系触媒、特開昭54-110997号公報にはMo-W-Bi-Pb系触媒などが開示されており、米国特許第4212776号明細書、米国特許第4148757号明細書などにはMo-Bi系の多成分酸化物錯体触媒の製造方法が開示さ

3

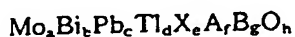
しかしながら一般的に不飽和ニトリルへの選択性がすぐれた触媒でも選択率を高い値に維持するためにはオレフィンの反応率を低くおさえて反応を行なう必要があり、反応率を高い値に維持しようとするとな飽和ニトリルの選択率が低下する傾向がある。

また従来提案されている触媒のなかには比較的高い選択率で不飽和ニトリルを製造できる触媒もあるが、反応率を非常に高い値、例えば100%に近い値に高めても不飽和ニトリルを高選択率で製造できる触媒についての提案は少なく、オレフィン価格の高騰とあいまって工業的見地から近年は反応率を高い値に維持しても高選択率で不飽和ニトリルを収率よく製造することができる触媒の開発が強く望まれている。

また従来鉛を触媒成分として含む不飽和ニトリル製造用触媒についての提案は比較的少ないが、前記特開昭54-110997号公報には、Mo-W-Bi-Pb系触媒が開示されており、同公報実施例の記載によると、100%に近い反応率でアクリロニトリルの選択率が80%程度を示している。また特公昭51-6649号公報にはTi-P-Mo-Fe-Bi-Ni-Pb系触媒でプロピレンの反応率99%、アクリロニトリルの選択率76%（同公報実施例5）を示している。また米国特許第3688002号明細書には、BiSbO₄とPbMoO₄とからなる触媒でプロピレンの反応率46.1%、アクリロニトリルの選択率88.8%（同明細書実施例40）を示している。

この発明者らは、反応率を高い値に維持しても高選択率で不飽和ニトリルを収率よく製造することができる触媒を開発することを目的として鋭意研究を行なった結果、Mo-Bi-Pb-Tl系の特定の触媒によつて、従来の鉛を触媒成分として含む触媒よりもより高い選択率で、高い反応率を維持しながら不飽和ニトリルを高収率で製造することができ、この触媒系にさらに特定の元素を触媒成分として加えると一層触媒性能が向上することを知り、この発明に到つた。

この発明は、オレフィンを触媒の存在下に高温気相でアンモ酸化して相当する不飽和ニトリルを製造する方法において、触媒として次の一般組成式、



〔この式で、Moモリブデン、Biはビスマス、Pb

4

は鉛、Tlはタリウム、Xはリン、ヒ素およびアンチモンよりなる群から選択される1種以上の元素、Aはアルカリ金属、Bはニッケル、コバルトおよびタングステンよりなる群から選択される1種以上の元素、およびOは酸素を示し、添字のa~hは原子数を示し、a=10とすると、b=0.1~10、好ましくは1~6、c=0.1~10、好ましくは1~8、d=0.01~1、好ましくは0.03~0.5、e=0~10、好ましくは0.01~7、f=0~1、好ましくは0.01~0.5、g=0~10、好ましくは0.01~5で、hは酸素以外の前記元素の原子価からおのずと定まる値で、通常31.5~112の値をとる。〕

で表わされる組成物を使用することを特徴とする

15 不飽和ニトリルの製造方法に関するものである。

この発明で使用する触媒は、モリブデン、ビスマス、鉛およびタリウムが主触媒成分であり、触媒性能はこれら触媒成分の量と密接に関連しているが、一般にモリブデン10グラム原子に対して、ビスマスが少なすぎたり多すぎたりするとオレフィンの反応率および不飽和ニトリルの選択率が低下し、鉛が少なすぎたり多すぎたりすると特にオレフィンの反応率が低下し、不飽和ニトリルの収率も低下する。オレフィンの反応率を高い値に維持しても高選択率で収率よく不飽和ニトリルを製造することができる触媒は前記一般組成式で表わされるものであるが、なかでも特に好適な触媒は、モリブデン10グラム原子に対してビスマスと鉛との合計が8~12グラム原子で、かつ鉛とビスマスとの原子比(Pb/Bi)が2~5の範囲にあるものである。またタリウムは、特に不飽和ニトリルの選択率を向上させる作用があるが、少なすぎるとその効果が小さく、多すぎると選択率は向上するが、高い選択率を維持するためにはオレフィンの反応率を低くおさえる必要が生じ、不飽和ニトリルの収率が低下するので、タリウムの量は前記範囲にする必要がある。

この発明で使用する触媒は、前記一般組成式で表わされるが、X成分元素、A成分元素およびB成分元素を含む触媒は、これらを含まない触媒よりも若干ではあるが高い不飽和ニトリル収率を示すので特に好適である。なお工業的見地から不飽和ニトリルの収率が若干でも向上するということは非常に重要なことである。A成分元素のアルカ

リ金属としては、カリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウムなどが好適に使用される。触媒中に存在させるX成分元素、A成分元素およびB成分元素の量は、モリブデン10グラム原子に対して、X成分元素が0.01~7グラム原子、A成分元素が0.01~0.5グラム原子およびB成分元素が0.01~5グラム原子であるのが好ましい。

この発明で使用する触媒は、従来公知の酸化触媒の調製法（調製操作）によつて調製することができる。

例えば各触媒成分元素の塩、酸化物などの所定量を水の存在下で混合してスラリー状ないしペースト状にし、次いで乾燥し、焼成することによつて、また各元素の塩、酸化物などの所定量を水の存在下で混合した混合溶液または懸濁液を蒸発乾固した後、乾固物を焼成することによつて、あるいは上記混合溶液から各元素を含有する共沈澱物を生成させて、これを分離、乾燥した後、焼成することによつて触媒を調製することができる。焼成は、一般には空気雰囲気下で行なうのが便利であり、焼成時間は一般には0.5~20時間、好ましくは2~15時間が適当である。焼成温度は400~700°C、好ましくは500~670°Cが適当である。焼成温度が低すぎると不飽和ニトリルの選択率が低い値を示す触媒となつてしまい、また高すぎるとオレフィンの反応率が低い値を示す触媒になつてしまうので、触媒調製時の焼成温度は上記範囲の温度が適当である。

この発明で使用する触媒の調製において、触媒調製の出発原料として使用する各成分元素を含有する化合物としては、例えばモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンなどのモリブデン化合物、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、水酸化硝酸ビスマス、酸化炭酸ビスマス、酸化硝酸ビスマス、酸化塩化ビスマスなどのビスマス化合物、硝酸鉛、硫酸鉛、水酸化鉛などの鉛化合物、硝酸タリウム、酢酸タリウム、硫酸タリウムなどのタリウム化合物、正リン酸、メタリン酸、亜リン酸、無水リン酸、各種有機リン化合物などのリン化合物やリン、ヒ酸、三酸化ヒ素、五酸化ヒ素などのヒ素化合物やヒ素、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、塩化アンチモンなどのアンチモン化合物や金属アンチモン、ナトリウム、カリウム、ルビジ

ウム、セシウムなどアルカリ金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩などのアルカリ金属化合物、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケルなどのニッケル化合物、硝酸コバルト、炭酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルトなどのコバルト化合物、およびパラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸などのタングステン化合物を挙げることができ、一般には水、アンモニア水あるいは硝酸に可溶なアンモニウム塩、硝酸塩、酸化物などを触媒調製の出発原料として使用するのが便利である。また触媒調製の出発原料としてモリブデン酸鉛、リンモリブデン酸、アンチモン酸ビスマスなどの複数の成分元素を含有する化合物を使用してもよい。

この発明で使用する触媒は、前記調製法で調製することができるが、より触媒性能のすぐれた触媒を調製するためには次の調製法に従うのが望ましい。

水に可溶なモリブデン化合物、例えばモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウムなどを希アンモニア水に溶解させ、これにX成分元素を含有する化合物、例えば三酸化アンチモンを加えて混合する（A液）。

硝酸に可溶なビスマス化合物、例えば硝酸ビスマス、水酸化ビスマスなどを硝酸水溶液に溶解させ、これに硝酸鉛、水酸化鉛などの鉛化合物、硝酸タリウム、酢酸タリウムなどのタリウム化合物、アルカリ金属の硝酸塩、例えば硝酸セシウムおよびB成分元素を含有する化合物、例えば硝酸ニッケルを加えて混合、溶解させる（B液）。なおB成分元素を含有する化合物が、（パラ）タングステン酸アンモニウムの場合はA液に加える。

A液に、B液を攪拌下に滴下混合してスラリー状ないしペースト状の混合液にする。必要に応じA液とB液の混合液に担体、例えばシリカ（シリカゾル）、チタニアなどを加えて混合する。

混合液は、そのpHを、例えば硝酸水溶液を使用して2以下、好ましくは約1.5以下に調整した後、攪拌下に0.5~5時間、室温~50°Cで熟成する。

pHを調整し、熟成させた混合液は、これを蒸発乾固あるいは噴霧乾燥によつて乾燥し、酸素含有ガス雰囲気下、例えば空気雰囲気下に400~700°C、好ましくは500~670°Cで、0.5~20時間、好

ましくは2~15時間焼成する。好ましい結果を与える触媒を得るためには、上記A液とB液とを混合し、混合液のpHを低い値に調整して熟成し、乾燥、焼成するのがよい。

焼成によつて目的とする触媒が得られる。

この発明において、触媒はこれを担体に担持させて使用しても、また担体に担持させずに使用してもよい。担体としては従来オレフィンのアンモ酸化用触媒の担体として公知のものがいずれも使用でき、例えばシリカ、チタニア、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア、けいそう土、シリコンカーバイド、各種ケイ酸塩などを挙げることができる。触媒を担体に担持させる場合の担体の量は特に制限されないが、一般には触媒1gに対して担体が0.05~3g、好ましくは0.1~2gが適当である。触媒粒子の大きさおよび形状などは使用条件に応じて適宜成形、整粒するのがよい。

この発明の方法は、固定床、流通床などいずれの反応様式で行なつてもよい。流動床で反応を行なう場合は、触媒調整時にシリカゾルのような担体成分を加えて噴霧乾燥し、30~100 μ 程度の粉末状粒子の触媒を調製して使用するのがよい。

この発明を実施するにあたり、オレフィン、酸素およびアンモニア以外に、アンモ酸化反応に対して実質的に不活性なガスを希釈ガスとして混合して使用することができる。希釈ガスとしては、例えば水蒸気、窒素ガス、炭酸ガスなどを挙げることができ、なかでも水蒸気は不飽和ニトリルの選択率を向上させたり、触媒活性を持続させたりする作用があるので、特に固定床で反応を行なう場合は、水蒸気を添加して反応を行なうのが好ましい。水蒸気の添加量はオレフィン1モルに対して0.1~5モル、好ましくは0.5~4モルが適当である。なお流動床で反応を行なう場合は、反応によつて生成した水が前記役割をはたすので特に水蒸気を添加しなくても円滑に反応を行なわせることができる。

この発明において、反応圧力は普通常圧であるが、低度の加圧または減圧下でもよい。また反応温度は350~550°C、好ましくは420~500°Cが適当である。また接触時間は1.5~20秒、好ましくは2~10秒が適当である。この発明の方法においては450°C程度の反応温度、4秒程度の接触時間で最も良い結果が得られる。

この発明で使用するオレフィンとしては、プロピレン、イソブチレン、メチルスチレンなどが挙げられるが、なかでもプロピレン、イソブチレンなどが好適である。またオレフィンは必ずしも高純度である必要はなく、アンモ酸化反応に対して実質的に不活性な炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパンなどが若干混入していても差支えない。不活性な炭化水素の混入量はオレフィン1モルに対して0.5モル以下、望ましくは0.1モル以下におさえるのがよく、反応条件下で実質的に活性であるところの炭化水素、例えばアセチレン類などの混入はさけたほうがよい。

アンモ酸化反応に使用する酸素は純酸素ガスを使用してもよいが、これも特に高純度である必要はないので一般には空気を使用するのが経済的で便利である。

この発明において、オレフィンに対して供給する酸素の割合はオレフィン1モルに対して1~4モル、好ましくは1.2~3モルが適当であり、オレフィンに対して供給するアンモニアの割合はオレフィン1モルに対して0.5~2モル、好ましくは0.8~1.2モルが適当である。また触媒層に供給する原料ガス（オレフィン、酸素、アンモニアおよび不活性ガスなど）中のオレフィン濃度は1~20容量%、好ましくは2~10容量%が適当である。

次に実施例および比較例を示す。

各例において、オレフィンの反応率(%）、不飽和ニトリルの選択率(%）および不飽和ニトリルの収率(%）は、それぞれ次の定義に従う。

オレフィンの反応率(%)=

$$\frac{\text{消費オレフィンのモル数}}{\text{供給オレフィンのモル数}} \times 100$$

不飽和ニトリルの選択率(%)=

$$\frac{\text{生成した不飽和ニトリルのモル数}}{\text{消費オレフィンのモル数}} \times 100$$

不飽和ニトリルの収率(%)=

$$\frac{\text{生成した不飽和ニトリルのモル数}}{\text{供給オレフィンのモル数}} \times 100$$

実施例 1

パラモリブデン酸アンモニウム〔(NH₄)₆MO₇O₂₄・4H₂O〕58.21gを50°Cの2.5%アンモニア水600mlに溶解させ、これに三酸化アンチモン(Sb₂O₃)14.4gを加えて懸濁溶液を得

た。一方硝酸鉛〔 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 〕81.8g、硝酸トリウム〔 TlNO_3 〕0.44g、硝酸セシウム〔 CsNO_3 〕0.32gおよび硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕9.59gを50℃の温水250mlに溶解した溶液と、硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕39.97gを15%硝酸水溶液30mlに溶解させた硝酸酸性溶液とを混合し、得られた混合液を、前記のモリブデン酸アンモニウムと三酸化アンチモンを含む懸濁溶液に攪拌しながら滴下して、スラリー状の混合溶液を得た。さらに、この溶液に30%シリカゾル200gを加えた後、15%硝酸水溶液にてスラリー状の溶液のpHを1.5に調節し、攪拌しながら3時間、30℃で熟成した。

次いでこのスラリー状の溶液をドラム乾燥機により均一な触媒組成物になるように乾燥した。得られた粉末は、空気雰囲気下に230℃で16時間熱処理した後、14メッシュ以下に整粒した。さらに、この粉末を5mmφ×5mmHのタブレットに成形し、空気雰囲気下で550℃で5時間焼成して触媒を調製した。

第 1 表

実施例	触 媒 組 成 (原 子 比) ※							プロピレン の反応率 (%)	アクリロニ トリルの選 択率 (%)	アクリロニ トリルの収 率 (%)
	MO	Bi	Pb	Tl	Sb	Cs	Ni			
1	10	2.5	7.5	0.05	3	0.05	1	99.7	86.6	86.3
2	〃	〃	〃	〃	0	0	0	98.1	83.9	82.3
3	〃	〃	〃	〃	3	0	0	99.0	84.6	83.8
4	〃	〃	〃	〃	0	0.05	0	96.8	86.8	84.0
5	〃	〃	〃	〃	0	0	1	99.0	84.5	83.7
6	〃	〃	〃	〃	3	0.05	0	99.3	85.9	85.3
7	〃	〃	〃	〃	3	0	1	99.7	85.4	85.1
8	〃	〃	〃	〃	0	0.05	1	99.0	86.3	85.4

※ (担体 SiO_2 30重量%含有)

比較例 1

三酸化アンチモン、硝酸トリウム、硝酸セシウムおよび硝酸第二鉄を使用しなかつたほかは、実施例1と同様にして、触媒組成(酸素は除く、 SiO_2 30重量%含有)が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}$ の触媒を調製し、実施例1と同様の反応条件でプロピレンのアンモ酸化反応を行なった。

その結果、プロピレンの反応率は98.5%、アクリロニトリルの選択率は77.5%で、アクリロニ

* この触媒の組成は、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}\text{Tl}_{0.05}\text{Sb}_3\text{Cs}_{0.05}\text{Ni}_1$ (酸素は除く、 SiO_2 30重量%含有)であつた。

このようにして調製した触媒20mlを内径16mmφのガラス製U字型反応管に充填し、これにプロピレン：アンモニア：空気：水蒸気=1：1.1：11：4(モル比)の混合ガスを400ml/minの流量で流し、反応温度440℃、接触時間3.0秒でプロピレンのアンモ酸化反応を行なった。

2時間経過したのちのアンモ酸化反応の結果(以下同様)は第1表の通りであつた。

またこの触媒を10バッチ調製したところ第1表に示す性能とほぼ同程度の触媒を再現性よく得ることができた。

実施例 2～8

実施例1の触媒調製法に準じて、触媒組成が第1表に記載の触媒を調製した。こうして得られた触媒を使用し、実施例1と同様の反応条件でプロピレンのアンモ酸化反応を行なった。

アンモ酸化反応の結果は第1表に示す。

リルの収率は76.3%であつた。

実施例 9～18

実施例1の触媒調製法に準じて、触媒組成が第2表に記載の触媒を調製した。なおリン、ヒ素およびタングステンの各出発原料は、リン酸、ヒ酸およびパラタングステン酸アンモニウムを使用し、これらは三酸化アンチモンと同様にパラモリブデン酸アンモニウムの溶液に加えた。ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびコバルトの各出

発原料については、それぞれ硝酸塩を使用し、これらは硝酸ヒスマスを硝酸水溶液に溶解させた硝酸酸性溶液に溶解させた。

このようにして得られた触媒を使用し、反応温*

*度を第2表に記載の温度にかえたほかは実施例1と同様の反応条件でプロピレンのアンモ酸化反応を行なった。

アンモ酸化反応の結果は第2表に示す。

第 2 表

実施例	触 媒 組 成 (原 子 比) ※									反応 温度 (℃)	プロピ レンの 反応率 (%)	アクリ ロニ リルの 選択率 (%)	アクリ ロニ リルの 収率 (%)
	Mo	Bi	Pb	Tl	P	As	Sb	A	B				
9	10	3	7	0.07	0	1	0	Cs=0.03	Ni=0.8	460	99.6	86.3	86.0
10	〃	3.5	8	0.04	0.83	0	0	Rb=0.07	Co=2	470	99.2	86.9	86.2
11	〃	2.5	7.8	0.05	0	0	3	K =0.1	Co=1	450	99.6	86.4	86.1
12	〃	〃	8	0.05	1	0	0	Na=0.08	W =2	〃	99.9	86.2	86.1
13	〃	〃	7.8	0.1	0	0	3	Cs=0.05	Ni=0.8 W =1	445	99.4	86.5	86.0
14	〃	〃	7.5	0.05	0.83	0	0	Cs=0.05	0	440	98.8	86.1	85.1
15	〃	〃	〃	0.07	〃	0	0	0	Ni=0.8	〃	99.3	85.6	85.0
16	〃	2	〃	0.1	0	1	0	K =0.1	0	450	98.2	86.9	85.3
17	〃	〃	8	0.13	0	〃	0	0	W =1	〃	98.5	86.2	84.9
18	〃	2.3	7.2	0.05	0.1	0	2	Cs=0.03	W =2	440	99.5	86.8	86.4

(※ 担体SiO₂ 30重量%含有)

実施例 19

実施例1と同様の触媒を使用し、実施例1のプロピレンをイソブチレンに、反応温度を420°Cにかえたほかは実施例1と同様の反応条件でイソブチレンのアンモ酸化反応を行なった。

その結果、イソブチレンの反応率は97.9%、メタクリロニトリルの選択率は82.5%で、メタクリロニトリルの収率は80.8%であつた。

比較例 2

比較例1と同様の触媒を使用し、実施例19と同様の反応条件でイソブチレンのアンモ酸化反応を行なった。その結果、イソブチレンの反応率は99.2%、メタクリロニトリルの選択率は77.0%で、メタクリロニトリルの収率は76.4%であつた。

実施例 20

実施例1のスラリー状の混合溶液に、実施例1のシリカゾルの量200gにかえて、シリカゾル380gを加えた後、15%硝酸水溶液でスラリー状の溶液のpHを1.5に調整し、2時間攪拌しながら30°Cで熟成させた。

次いでこのスラリー状の溶液をホモジナイザー

により均一化して回転円盤型噴霧乾燥装置を用い、常法により噴霧乾燥して微小粒子にした後、230°Cで16時間乾燥し、次いで焼成炉で空気雰囲気下、100°C/hrの昇温速度で加熱し、540°Cで10時間焼成して平均粒径60μの表面に細孔を有する触媒を得た。なお、この触媒は触媒組成は、実施例1のそれと同じであるが担体としてシリカを45重量%含んでいる。

次いでこのようにして得られた触媒150mlを内径36mmφの流動床反応器に投入し、プロピレン：アンモニア：空気：水蒸気=1：1.14：12.06：1（モル比）の混合ガスを1922.3ml/minの流量で流し、接触時間4.68秒、反応温度470°Cでプロピレンのアンモ酸化反応を行なった。その結果、プロピレンの反応率は99.1%、アクリロニトリルの選択率は87.2%で、アクリロニトリルの収率は86.4%であつた。

比較例 3～13

実施例1の調製法に準じて、触媒組成が第3表に記載の触媒（担体SiO₂30重量%含有）を調製した。これらの触媒を使用して実施例1と同様の反応条件でプロピレンのアンモ酸化反応を行なつ

た。

アンモン酸化反応の結果は第3表に示す

第 3 表

比較例	触 媒 組 成 (原 子 比) ※							プロピレンの反応率 (%)	アクリロニトリルの選択率 (%)	アクリロニトリルの収率 (%)
	Mo	Bi	Pb	Tl	X	A	B			
3	10	2	7.5	2	0	0	0	86.3	87.8	75.8
4	〃	5	3	0	0	0	W = 1.5	98.6	78.1	77.0
5	〃	4	4	0	Sb=1	0	Ni=1	97.5	79.1	77.1
6	〃	〃	〃	0	0	Cs=0.5	0	98.7	80.5	79.5
7	〃	5	0	0.3	0	0	0	30.5	55.3	16.9
8	〃	0	8	0.5	0	0	0	25.1	42.6	10.7
9	〃	15	2	0.1	0	0	0	51.4	77.2	39.7
10	〃	2	15	0.1	0	0	0	32.8	40.7	13.3
11	〃	2	7.5	0.05	Sb=12	0	0	80.0	73.3	58.6
12	〃	〃	〃	〃	As=1	K=2	0	59.9	87.0	52.1
13	〃	〃	〃	〃	P=0.83	Rb=0.1	Ni=15	93.4	74.4	69.5

(※ 担体SiO₂ 30重量%含有)